

真空後熱処理を組み合わせた Ar-5%CO ガスを利用したチタン材料の表面硬化処理法

| | |
|-----|---|
| 著者 | 金 元哲, 今野 昂, 村上 太一, 成島 尚之, 大内 千秋 |
| 雑誌名 | 日本金属学会誌 |
| 巻 | 72 |
| 号 | 12 |
| ページ | 1002-1009 |
| 発行年 | 2008 |
| URL | http://hdl.handle.net/10097/00127751 |

doi: 10.2320/jinstmet.72.1002

真空後熱処理を組み合わせた Ar-5%CO ガスを利用したチタン材料の表面硬化処理法

金 元 哲^{*1} 今野 昂^{*2} 村上 太一^{*3} 成島 尚之 大内 千秋

東北大学大学院工学研究科材料システム工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 72, No. 12 (2008), pp. 1002-1009
Special Issue on Strategy for Ubiquitous Titanium Alloys
© 2008 The Japan Institute of Metals

Surface Hardening Method for Titanium Materials Using Ar-5%CO Gas in Combination with Post Heat Treatment under Vacuum

Y. Z. Kim^{*1}, Takashi Konno^{*2}, Taichi Murakami^{*3}, Takayuki Narushima and Chiaki Ouchi

Department of Materials Processing, Tohoku University, Sendai 980-8579

Surface hardening using solute oxygen formed by dissociation of oxidation film on C.P. (commercially pure) titanium, $\alpha + \beta$ type Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo (SP-700) alloy and β type Ti-15Mo-5Zr-3Al (Ti-15-53) alloy was investigated. This method consists of two processes at 1073 K; surface hardening in use of Ar-5%CO gas with a short period of time and subsequent heat treatment under vacuum. The maximum surface hardness and hardening layer depth of C.P. titanium obtained by surface hardening for 1.8 ks were 420 Hv and 30 μm , respectively and these values increased to 820 Hv and 70 μm , respectively, by post heat treatment for 14.4 ks. The extra-surface hardening obtained by post heat treatment was yielded by solid solution hardening of oxygen with the following steps; the solute oxygen is continuously formed at oxide/titanium interface by the dissociation of oxidation film formed by the surface hardening treatment, and then it diffuses into titanium matrix. The maximum surface hardness was the highest in C.P. titanium and the lowest in Ti-15-53. On the other hand, the hardening layer depth was the deepest in Ti-15-53 and the shallowest in C.P. titanium. These results could be explained by the difference of solubility and diffusivity of solute oxygen between titanium α and β phases. This two-step process seems to be a beneficial industrial surface hardening method for titanium materials because it enables to remove the oxide film, achieving the very high maximum surface hardness comparable to that obtained by one-step surface hardening under the same total processing time.

(Received July 18, 2008; Accepted August 18, 2008)

Keywords: titanium, surface hardening, oxygen, dissociation, carbon oxygen gas, diffusion treatment

1. 緒 言

チタン材料は、軽量、優れた耐食性、高比強度、生体適合性など他の金属材料にはない特性を有している。また、加工熱処理による微細組織制御により、広範な機械的・物理的特性を付与することが可能である。これらの特性を活かして、従来からチタンおよびチタン合金は航空・宇宙分野、軍需分野、化学工業分野などで用いられてきたが、最近では建材、人工骨、スポーツ用品などへの応用も活発に行われている。しかしながら、チタンおよびチタン合金は他の金属材料と比較して耐摩耗性に劣ることが知られており、チタン材料表面

の物理的・化学的な本質的特性に起因するという報告がなされている¹⁻⁴⁾。さらに、低い熱伝導率と低い体積比熱などの熱物性により焼き付きが生じやすい⁵⁾。このため、連続摩耗部材や回転・摺動機器部材へのチタン材料の応用拡大を図るためには、耐摩耗性向上が必要となる。

通常、チタン材料の微細組織は要求される機械的特性を発現するように制御されているので、その微細組織を損なうことなく表面硬化させることで耐摩耗性を向上させることが要求される。

チタン材料の表面硬化処理は、物理的、化学的、熱的、熱化学的など様々な手法に基づき行われている⁶⁾。その一つに鉄鋼材料における浸炭や窒化処理のように他元素の侵入による固溶硬化を利用した方法がある。チタン材料は、活性な金属であることに加えて、 α 相、 β 相いずれも酸素、窒素、炭素など侵入型固溶元素の溶解度が大きいことが知られており、これらの元素を利用した表面硬化処理は有効である⁷⁻¹⁵⁾。酸素、窒素、炭素を固溶させるために種々のプロセスが検討されているが、その中でも、ガス処理法は、特殊な設備を使用せず、処理材形状の制約を受けず多量の部品を処

^{*1} 東北大学大学院生，現在：ダイハツ工業株式会社 (Graduate Student, Tohoku University, Present address: Daihatsu Motor Co.)

^{*2} 東北大学大学院生，現在：株式会社神戸製鋼所 (Graduate Student, Tohoku University, Present address: Kobe Steel, Ltd.)

^{*3} 現在：東北大学多元物質科学研究所 (Present address: Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University)

理できるため、簡便性や量産性などに優れたプロセスとして知られている。

これまで当グループでは、Ar-20%CO₂ や Ar-5%CO ガスを利用し、 α 型、 $\alpha+\beta$ 型および β 型チタン材料の表面硬化処理に関する研究を行ってきた¹³⁻¹⁵⁾。いずれのガスを用いた場合にも、973~1123 K の処理温度でチタン材料表面に酸素および炭素固溶に伴う硬化層が形成され、ガス処理条件と表面最高硬さや表面硬化層深さの関係を明らかにしてきた。これらの酸素原子を含有したガス種によるチタンの表面処理においては、低酸素ポテンシャルが期待される Ar-5%CO ガスを用いたとしても表面に酸化チタンの形成が不可避である。通常、形成された酸化皮膜の除去にはショットブラストや酸洗処理が用いられる。そこで、酸化皮膜を酸素源とした更なる固溶硬化の進展と共に酸化皮膜の除去が期待できる真空中における後熱拡散処理に着目した。Dong and Li は 1123 K、空气中酸化により Ti-6Al-4V チタン合金表面に形成された酸化チタンを酸素源とした真空中後熱拡散処理 (1123 K) を行い、約 300 μm の硬化層の形成を報告している⁴⁾。しかしながら、酸化皮膜の除去に関しては検討されていない。

本研究では、Ar-5%CO ガスを用いたチタン材料の表面硬化処理後、更なる表面硬化と酸化皮膜の除去のための真空熱拡散処理条件の検討を目的とした。

2. 実験方法

供試材には α 型である C.P. (commercially pure) チタン (JIS Gr. 2)、 $\alpha+\beta$ 型 Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo 合金 (以下、SP-700 合金と示す) および β 型 Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金 (以下、Ti-15-53 合金と示す) を用いた。Table 1 に使用したチタン材料の化学組成を示す。合金元素の濃度表示には特に断りのない限り mass% を使用する。厚さ 4 mm の板材を 2 mm に冷間圧延した後、ファインカッターにより約^L10 mm \times ^B10 mm \times ^T2 mm に切り出した。供試材の予備熱処理として、Ar 雰囲気中で SP-700 合金は処理温度 1073 K で 7.2 ks、Ti-15-53 合金は 1073 K で 0.9 ks 保持した後空冷した。また、C.P. チタンは圧延まま材を用いた。これらの材料を #150 から #1500 までのエメリー紙による湿式研磨を行った後、アルミナ粉末 (ϕ 0.3 μm) を用いたバフ研磨により鏡面に仕上げた。アセトンで 0.9 ks 超音波洗浄を行った後、表面の自然酸化膜を除去するため実験直前にフッ硝酸水溶液 (HF : HNO₃ : H₂O = 1 : 14 : 85) で酸洗処理を行い、エタノールで洗浄し乾燥させた。

本研究における硬化処理は Ar-5%CO 中における酸化皮

膜形成を不可避免的に伴う表面硬化処理とそれに引き続いて行う酸化皮膜の分解・除去を伴う後熱拡散処理からなる。以後、Ar-5%CO 中の表面硬化処理を単に表面硬化処理、その試料を表面硬化処理材、引き続き後熱拡散処理を施した試料を後熱拡散処理材と呼ぶこととする。

表面硬化処理温度は 1073 K、処理時間は 1.8~21.6 ks とした。表面硬化処理法の詳細は既報の通りである¹⁵⁾。表面硬化処理の所定時間経過後試料を冷却せずに、Ar-5%CO 混合ガス流入を止め、連続的に真空中 (10^{-3} Pa) で後熱拡散処理を施した。後熱拡散処理温度は表面硬化処理と同じ 1073 K、保持時間は 7.2~43.2 ks とし、その後、空冷した。

各処理材を幅方向に切り出し、鏡面研磨を施した後、組織観察・分析、硬度プロファイル測定に供した。フッ硝酸水溶液 (HF : HNO₃ : H₂O = 1 : 14 : 85) でエッチングし、走査型電子顕微鏡 (SEM, XL-30FEG, Philips) で断面組織観察を行った。表面硬化層の硬度プロファイル測定には、マイクロビッカース硬さ試験機 (HM-102, Akashi) を用いた。母材部から、試料最表面あるいは金属/酸化物界面まで約 10 μm 間隔、荷重 10 gf で硬度を測定し、硬度プロファイルを得た。表面硬化の定量的評価は、硬度プロファイルから得られる表面最高硬さと硬化層深さにより行った¹⁵⁾。また、各処理後の試料表面相の同定には X 線回折 (XRD, X'Pert, Philips) を用いた。

3. 実験結果

後熱拡散処理に供する前の表面硬化処理材の硬度分布に関して検討した。Ar-5%CO ガス雰囲気中 1073 K で表面硬化

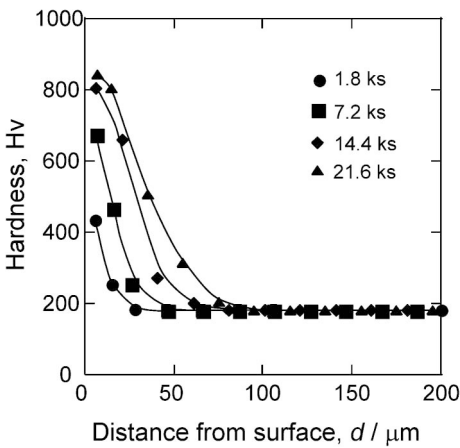


Fig. 1 Hardness distribution profiles of C.P. titanium surface hardened in Ar-5%CO at 1073 K.

Table 1 Chemical composition of C.P. titanium and titanium alloys used in post heat treatment (mass%).

| Type | Alloy | Ti | H | O | N | C | Fe | Al | V | Mo | Zr |
|----------------|------------------------------|------|------|------|-------|------|------|------|------|-------|------|
| α | C.P. Ti | Bal. | — | 0.15 | 0.01 | — | 0.07 | — | — | — | — |
| $\alpha+\beta$ | Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo (SP-700) | Bal. | 0.03 | 0.11 | 0.01 | — | 2.00 | 4.42 | 3.06 | 2.05 | — |
| β | Ti-15Mo-5Zr-3Al (Ti-15-53) | Bal. | 0.01 | 0.12 | 0.005 | 0.01 | 0.03 | 3.03 | — | 14.93 | 5.02 |

処理を施した C.P. チタンの硬度プロファイルの一例を Fig. 1 に示す. 硬度プロファイルから評価した表面最高硬さは, 処理時間の増加に伴い 1.8 ks の 420 Hv から 21.6 ks の 830 Hv まで上昇し, また, 硬化層深さも 30 μm から 100 μm まで増大した. Fig. 2 には Ar-5%CO ガス雰囲気中 1073 K で表面硬化処理を施した C.P. チタン, SP-700 合金, Ti-15-53 合金の 3 種類について硬化処理時間を変化させた際の表面最高硬さと硬化層深さをまとめて示す. 3 種類のチタン材料とも硬化処理時間の増加に伴い表面最高硬さは上昇し, 硬化層深さは増大した. 一方, 全ての表面硬化処理時間で表面に薄い酸化皮膜(ルチル)の形成が XRD 分析により確認できた. 1073 K, 21.6 ks の Ar-5%CO 中の表面硬化処理後には TiC の形成が XRD により確認されたが, 1.8 ks では確認されていない. 処理時間が短いために TiC の生成量がわずかであり, XRD 分析で検出できなかったものと考えられる. Fig. 3 に Ar-5%CO ガス雰囲気中 1073 K で 7.2 ks の表面硬化処理を施した C.P. チタンの断面写真を示す. 最表面には

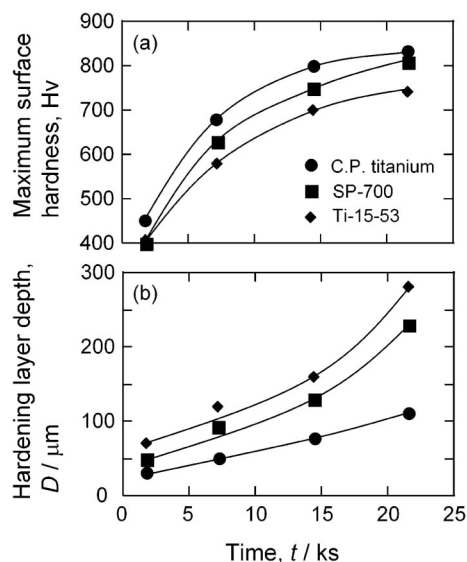


Fig. 2 Variations in (a) the maximum surface hardness and (b) the hardening layer thickness with a heating time period in Ar-5%CO at 1073 K.

0.8 μm 程度の酸化皮膜の形成が確認される. Table 2 に 3 種類のチタン材料について 1073 K で 1.8 ks と 7.2 ks の表面硬化処理に伴い表面に形成された酸化皮膜厚さを示す. 処理時間の増加により酸化皮膜厚さは増大し, 同じ処理時間での酸化皮膜は C.P. チタンで最も厚く, Ti-15-53 合金で最も薄かった. 本研究では酸化皮膜の除去に着目しているので, 比較的薄い酸化皮膜形成が期待できる表面硬化処理時間 1.8 ks を中心に検討することとした. 後熱拡散処理時間に及ぼす表面硬化処理時間の影響を調査するために 7.2 ks 表面硬化処理材も比較のために一部用いた.

Figs. 4-6 に後熱拡散処理を施した C.P. チタン, SP-700 および Ti-15-53 合金の硬度プロファイルを各々示す. 得られた硬度プロファイルから各合金の表面最高硬さおよび硬化層深さを評価することができる. Fig. 7 および Fig. 8 にそれぞれ 1.8 ks および 7.2 ks の表面硬化処理を施した 3 種類のチタン材料の表面最高硬さと硬化層深さの後熱拡散処理時間に伴う変化を示す. Fig. 7(a) に示す通り, C.P. チタンの表面最高硬さは後熱拡散処理時間の増加に伴い上昇したが, SP-700 合金と Ti-15-53 合金の場合は 7.2 ks の後熱拡散処理まで上昇した後, 飽和するような挙動を示した. 一方, Fig. 7(b) に示す硬化層深さは, いずれのチタン材料においても後熱拡散処理に伴い増大した. また, 7.2 ks 表面硬化処理後の後熱拡散処理においては, Fig. 8(a) に示す通り, 後熱拡散処理時間の増加に伴い表面最高硬さは上昇する傾向にあり, C.P. チタンにおいて特に顕著であった. C.P. チタンは 28.8 ks まで表面最高硬さが大きく増加した. また, 硬化層深さは, いずれの材料においても増大した(Fig. 8(b)).

Fig. 9 には Ar-5%CO ガス雰囲気中 1073 K, 1.8 ks の表

Table 2 A variation of oxide layer thickness in three kinds of titanium materials with a heating time period at 1073 K.

| Time (ks) | Oxide layer thickness (μm) | | |
|-----------|---|--------|----------|
| | C.P. titanium | SP-700 | Ti-15-53 |
| 1.8 | 0.5 | 0.2 | 0.2 |
| 7.2 | 0.8 | 0.4 | 0.2 |

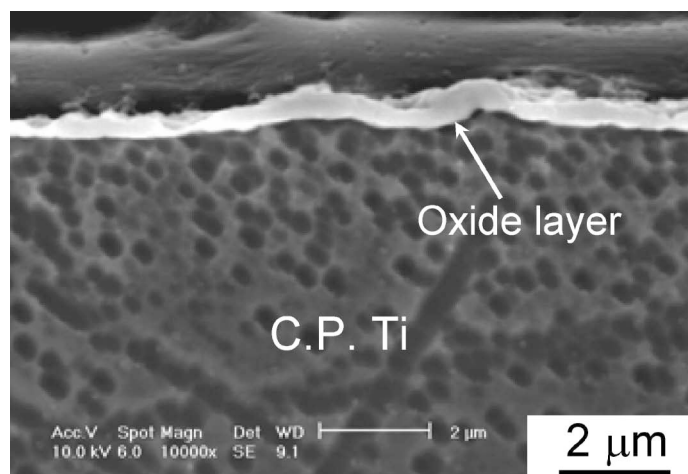


Fig. 3 Scanning electron micrograph in the surface layer of C.P. titanium after surface hardening in Ar-5%CO at 1073 K for 7.2 ks.

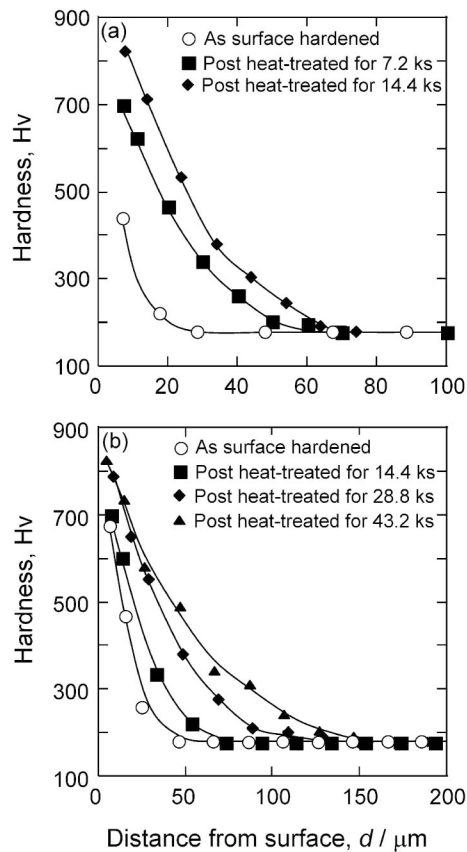


Fig. 4 The effect of post heat treatment at 1073 K on hardness distribution profiles in C.P. titanium after surface hardening in Ar-5%CO at 1073 K for (a) 1.8 ks and (b) 7.2 ks.

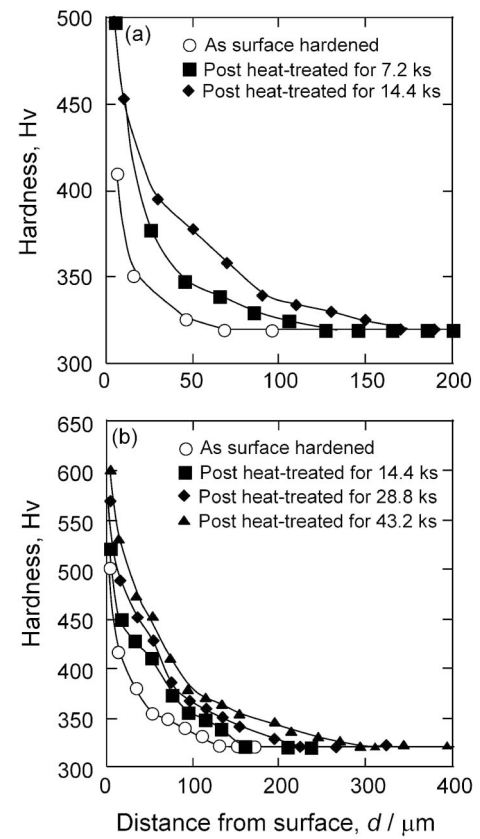


Fig. 6 The effect of post heat treatment at 1073 K on hardness distribution profiles in Ti-15-53 alloy after surface hardening in Ar-5%CO at 1073 K for (a) 1.8 ks and (b) 7.2 ks.

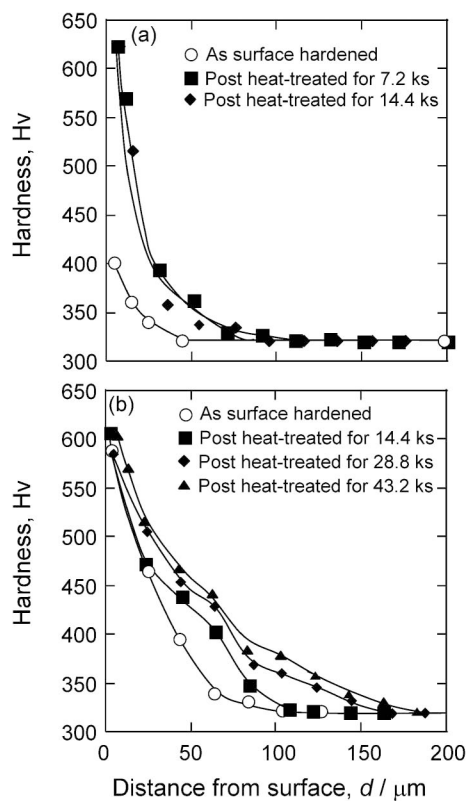


Fig. 5 The effect of post heat treatment at 1073 K on hardness distribution profiles in SP-700 alloy after surface hardening in Ar-5%CO at 1073 K for (a) 1.8 ks and (b) 7.2 ks.

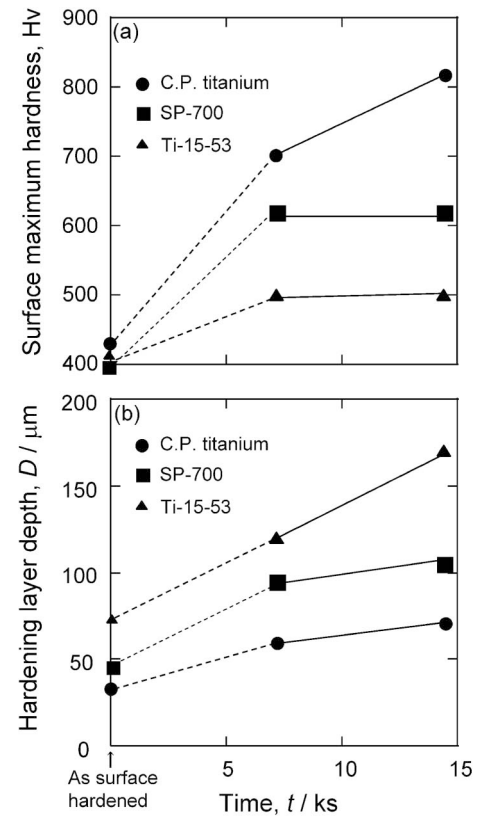


Fig. 7 Variations in (a) the maximum surface hardness and (b) the hardening layer depth with a heating time period at 1073 K. Surface hardening is conducted in Ar-5%CO at 1073 K for 1.8 ks.

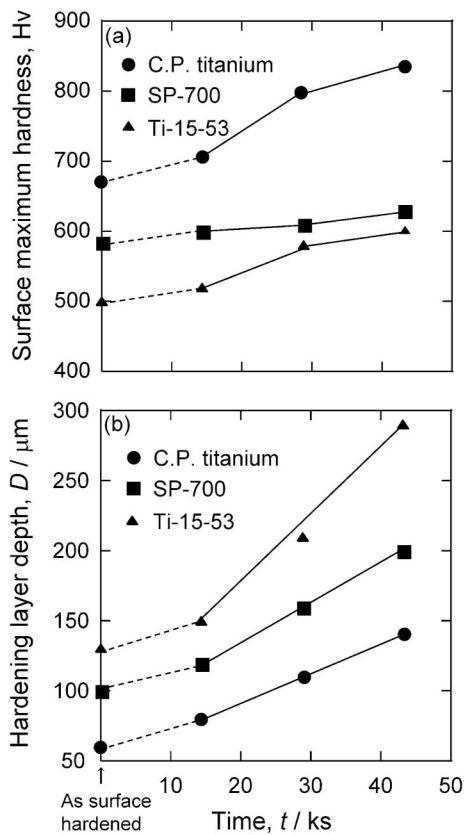


Fig. 8 Variations in (a) the maximum surface hardness and (b) the hardening layer depth with a heating time period at 1073 K. Surface hardening is conducted in Ar-5%CO at 1073 K for 7.2 ks.

面硬化処理材に加えて、同温度で 7.2 ks および 14.4 ks の後熱拡散処理を施した C.P. チタンの表層域での断面組織を示す。表面硬化処理で形成された $0.5\ \mu\text{m}$ の酸化皮膜は 7.2 ks の後熱拡散処理により薄くなり、さらに後熱拡散処理が進行した 14.4 ks では酸化皮膜は消失している。Fig. 10 に SP-700 合金の結果を示す。Fig. 10(b) より表面硬化処理で形成された $0.2\ \mu\text{m}$ の酸化皮膜は 7.2 ks の後熱拡散処理で消失していることが見て取れる。Fig. 10(b1) および Fig. 10(b2) は Fig. 10(b) の最表層部およびそこからわずかに母材側に移動した部分の拡大組織写真である。暗部は α 相、明部は β 相であり、後者は大部分が残留 β 相である¹⁶⁾。 α 体積率が最表面から内部に向かって連続的に減少していることがわかる。これは、チタンマトリックス中への酸素固溶に伴う β 相から α 相への変化に対応するものである。Fig. 11 に Ti-15-53 合金の 1.8 ks の表面硬化処理材 (Fig. 11(a)) と 7.2 ks の後熱拡散処理後 (Fig. 11(b)) の表層域での断面組織を示す。Fig. 11(b1) および Fig. 11(b2) は、Fig. 11(b) の最表層部およびそこからわずかに母材側に移動した部分の拡大組織写真である。SP-700 合金と同様、7.2 ks の後熱拡散処理で、表面酸化皮膜の消失が確認できる。また、表層部は微細な $\alpha+\beta$ ラメラ組織となっている。以上より、C.P. チタン、SP-700、Ti-15-53 合金の 1.8 ks 表面硬化処理材に関しては、各々 14.4 ks, 7.2 ks, 7.2 ks の後熱拡散処理により酸化皮膜を除去することができた。また、7.2 ks 表面硬化処理を施した C.P. チタン、SP-700、Ti-15-53 合金の表面酸化皮膜除去に

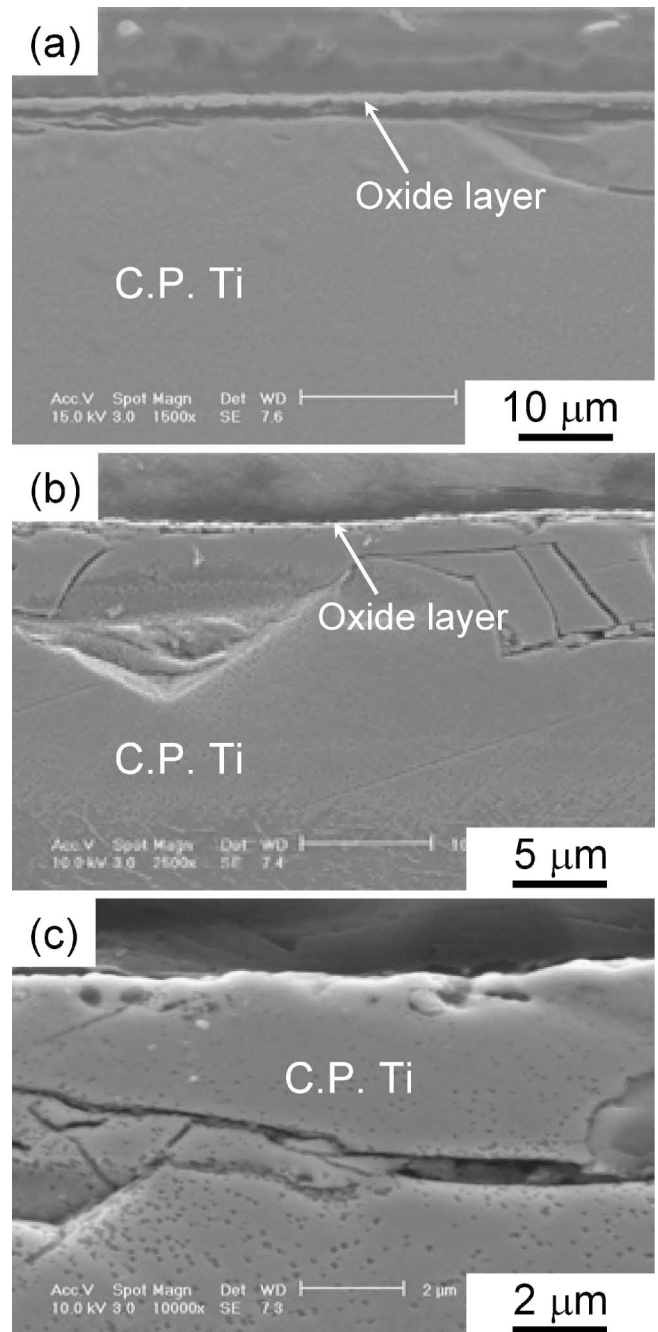


Fig. 9 Scanning electron micrographs in the surface region of C.P. titanium: (a) as surface hardened in Ar-5%CO at 1073 K for 1.8 ks and after post heat treatment at 1073 K for (b) 7.2 ks and (c) 14.4 ks.

要する時間は、各々 28.8 ks, 14.4 ks, 14.4 ks であった。

4. 考 察

4.1 後熱拡散処理における酸化皮膜の分解・除去

本研究では、Ar-5%CO ガスによる表面硬化処理後の真空加熱による後熱拡散処理が表面硬度分布に及ぼす影響を検討した。後熱拡散処理中には、表面硬化処理プロセスで形成された酸化皮膜が総括反応としての次式により分解・除去される⁴⁾。



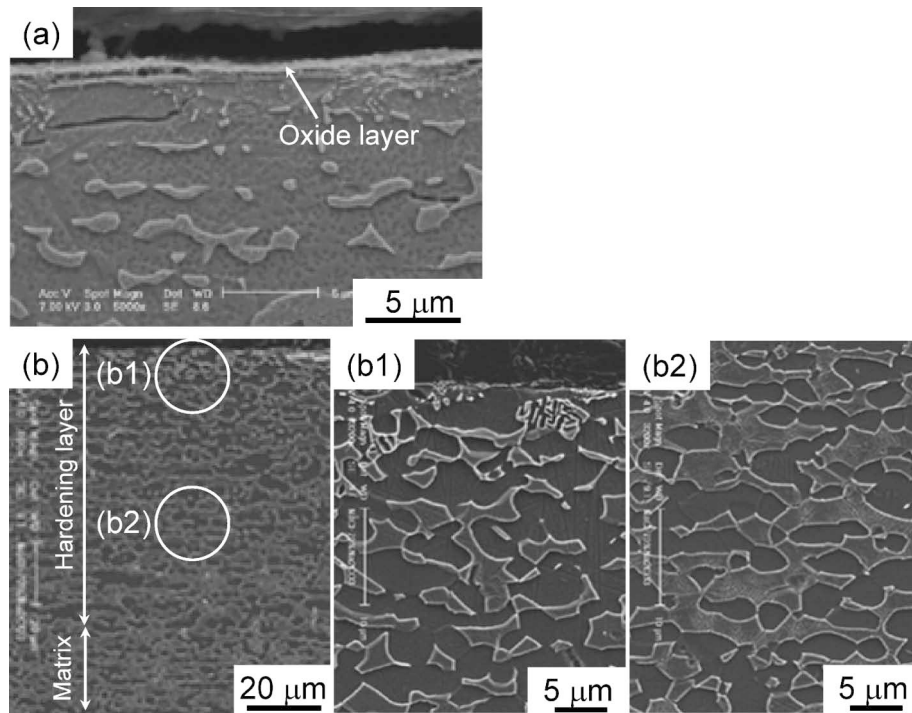


Fig. 10 Scanning electron micrographs in the surface region of SP-700: (a) as surface hardened in Ar-5%CO at 1073 K for 1.8 ks and (b) after post heat treatment at 1073 K for 7.2 ks. (b1) and (b2) are the higher magnification observation in the circled location in (b).

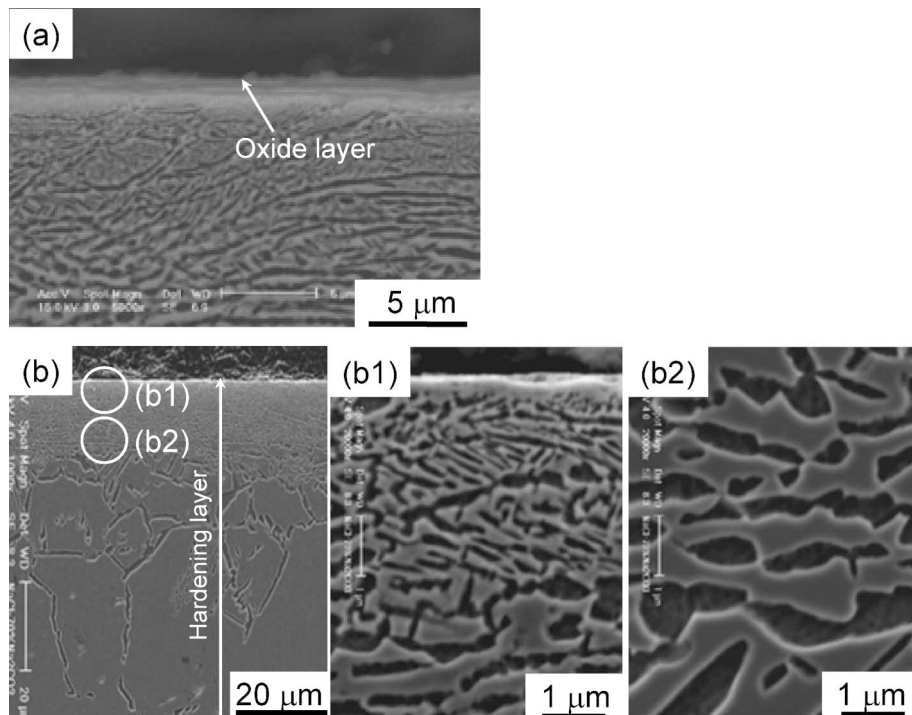


Fig. 11 Scanning electron micrographs in the surface region of Ti-15-53: (a) as surface hardened in Ar-5%CO at 1073 K for 1.8 ks and (b) after post heat treatment at 1073 K for 7.2 ks. (b1) and (b2) are the higher magnification observation in the circled location in (b).

この反応により生じた酸素原子が酸化皮膜/チタン材料界面からチタン材料中へ拡散し、主として α 相に固溶することで、固溶硬化が進行すると同時に酸化皮膜厚さも減少する。Ar-5%CO ガス中においては酸化物に加えて TiC も形成されると予想されるが、結果で述べた通り、その形成量は XRD で検出されないほど微量であることから、炭化物が後

熱拡散処理に及ぼす影響は無視できる程度と思われる。従って、後熱拡散処理においても式(1)により形成された酸素の固溶硬化とそれに付随する組織変化によりチタン表層部の硬度プロファイルが支配的に決定されるものと考えられる。Fig. 12 に酸素量または炭素量に伴う C.P. チタンの α 相硬度変化を示す。TiO₂ あるいは TiC の添加量を変化させたボタ

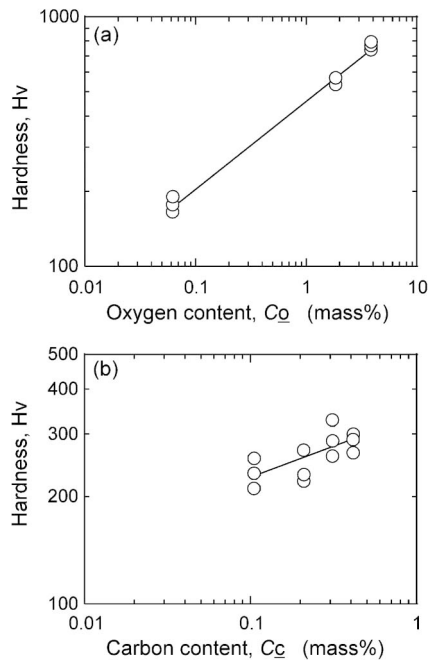


Fig. 12 Variations in Vickers hardness with addition of (a) oxygen and (b) carbon to C.P. titanium (10 gf).

ンインゴットをアーク溶解により溶製し、1373 K および 1123 K の熱間圧延、1023~1123 K の温度範囲で各々 3.6 ks 保持、空冷の焼鈍処理を施し、硬度測定 (10 gf) に供した。焼鈍温度により硬度に大きな違いはなく図中では区別していない。本図からも、チタンの硬化には α 相中への溶解度の大きい酸素の固溶が有効であることが分かり、酸化皮膜の分解に伴う酸素供給が可能な後熱拡散処理の有用性が示唆される。

後熱拡散処理時間に伴う硬度プロファイルから、表面最高硬さは C.P. チタン > SP-700 > Ti-15-53、硬化層深さは Ti-15-53 > SP-700 > C.P. チタンとの結果が得られた。表面最高硬さは酸素の溶解度の大きい α 相の割合の大きいチタン材料ほど上昇したと考えられる。一方、硬化層深さは、酸素の拡散係数に関連している。1073 K での α 相および β 相中の酸素の拡散係数はそれぞれ $1.1 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $2.6 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ である^{17,18)}。すなわち、 β 相中の酸素の拡散係数は α 相中と比較して 2 桁大きく、 β 分率の高い合金において硬化層深さはより増大することとなる。

4.2 表面硬化に及ぼす後熱拡散処理の影響

本研究により、硬化処理時に生成する酸化皮膜の厚みに対応した適正な後熱処理時間を選択することにより、酸化皮膜の分解・除去が可能であることが確認された。また、比較的短時間の表面硬化処理の場合、後熱拡散処理により表面最高硬さの一層の向上が可能であることが明らかになった。C.P. チタンの Ar-5%CO 雰囲気、1073 K、21.6 ks の表面硬化処理で、表面最高硬さは 830 Hv、硬化層深さは 100 μm であった (Fig. 2)。これに対し、1073 K、1.8 ks 表面硬化処理に 14.4 ks 後熱拡散処理を組み合わせることで、表面最高硬さ 820 Hv、硬化層深さ 70 μm が得られた。総処理時間を一定とした場合、表面硬化処理のみで表面最高硬さを高めるより

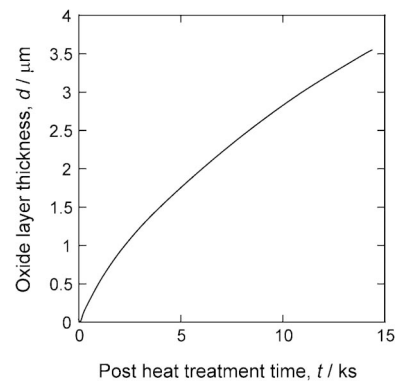


Fig. 13 Calculation of oxide layer thickness reduced by dissociation at the oxide/titanium interface with the heating time at 1073 K in post heat treatment of C.P. titanium.

も、後熱拡散処理を組み合わせる 2 段処理の方が、ほぼ同等な表面最高硬度を達成した上で酸化皮膜を除去できることになり、工業的な観点から有用な処理方法と考えられる。

表面硬化処理時間が短時間の場合や耐酸化性に優れたチタン合金等で、生成する酸化皮膜が薄い場合には、後熱拡散処理時間を長くすると表面最高硬さの増加が飽和する場合がある。表面硬化処理時間が 1.8 ks の場合に、特に酸化皮膜の薄いチタン合金でこれらの傾向が見られる (Fig. 7)。酸化皮膜が消失した後に、後熱拡散処理を継続すると表面最高硬さはむしろ減少し、硬化層深さのみが内部方向へ増大することとなる。耐摩耗性が必要となるチタン材料を用いた部品や部材の用途には、表面最高硬度値が高いことに加えて硬化層が出来るだけ深いことが望まれる場合が多々ある^{4,19)}。このような用途では、この 2 段表面硬化処理での各段階での処理条件を十分に検討することで、最適な表面硬化が達成できると考えられる。

4.3 後熱拡散処理に伴う酸化皮膜除去時間

後熱拡散処理中の C.P. チタンにおける酸化皮膜 (TiO_2) 除去時間の推定を行った。Fick の第二法則に基づいた半無限遠一次元拡散モデル¹⁵⁾を使用し、後熱拡散処理中に酸化皮膜/チタン界面において酸化皮膜の分解は十分速く、解離した固溶酸素のチタン側への拡散を律速段階と仮定した。本モデル計算では、酸化皮膜消失に伴う酸化皮膜/チタン界面の移動は硬化層深さに比較して非常に僅少なため無視し、界面位置は一定としている。Fig. 13 に 1073 K における C.P. チタンの後熱処理時間に伴い、分解・消失する酸化皮膜厚さの計算値を示す。但し、後熱拡散処理前の表面硬化処理は 1073 K、1.8 ks とし計算した。1.8 ks の表面硬化処理後のチタン表層部の酸素濃度プロファイルと所定時間の後熱拡散処理を施した後の酸素濃度プロファイルの差から、後熱拡散処理によりチタン中へ固溶拡散する酸素量を算出し、そこから分解する酸化皮膜厚さを計算した。酸化皮膜/チタン界面における酸素濃度は 13.5 mass% とし、 α 相中における酸素の拡散係数には前述の $1.1 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ を用いた。計算によれば、表面硬化処理中に 1 μm の酸化皮膜が形成されたとしても後熱拡散処理 3.6 ks 以内に消失することとなる。しかしながら、実際には、表面硬化処理を 1.8 ks、7.2 ks 行う

ことにより生じた $0.5\ \mu\text{m}$ および $0.8\ \mu\text{m}$ の酸化皮膜の除去に 14.4 ks および 28.8 ks を要している。この原因としては、後熱拡散処理時の真空度が $10^{-3}\ \text{Pa}$ 程度であったため、真空中に残存する微量酸素ガスによる酸化反応が引き起こされた可能性が考えられる。

5. 結 言

Ar-5%CO ガスにより表面硬化処理を施した各種チタン材料について真空加熱による後熱拡散処理を行い、酸化皮膜の除去と更なる表面硬化の達成について検討した。実験に用いたチタン材料は C.P. チタン, Ti-4.5Al-3V-2Fe-Mo (SP-700) 合金および Ti-15%Mo-5%Zr-3%Al (Ti-15-53) 合金であり、表面硬化処理は 1073 K で 1.8 ks と 7.2 ks の短時間とした。得られた結果は以下の通りである。

(1) 短時間の表面硬化処理後の後熱拡散処理で 3 種類のチタン材料いずれも表面最高硬さと硬化層深さは処理時間と共に増加する傾向にあった。後熱拡散処理で得られた表面最高硬さは C.P. チタンで最も大きく、SP-700 合金, Ti-15-53 合金の順で低くなり、硬化層は Ti-15-53 合金で最も深く、SP-700 合金, C.P. チタンの順に浅くなった。

(2) 表面最高硬さおよび硬化層深さの増加は、表面硬化処理で形成された酸化皮膜を酸素源とした固溶硬化およびそれに伴う組織変化によるものと考えられる。

(3) 1073 K で 1.8 ks と 7.2 ks の表面硬化処理で形成される C.P. チタン上の酸化皮膜は、14.4 ks と 28.8 ks の後熱拡散処理時間で消失した。

(4) 酸化皮膜消失までに要する時間は拡散モデルからの計算値よりも大きく、雰囲気に残存する微量酸素ガスによる酸化反応が引き起こされた可能性が示唆された。

(5) 表面硬化処理後の真空加熱による後熱拡散処理は、総

処理時間が一定のもとで 1 段の表面硬化処理法と同程度の表面硬化が得られ、かつ酸化皮膜の除去が達成できることから工業的に有用な方法と考えられる。

文 献

- 1) D. H. Buckley and R. L. Johnson: NASA TN D-3235, NASA (1966) 1-16.
- 2) D. H. Buckley and K. Miyoshi: Wear **100**(1984) 333-353.
- 3) R. B. Waterhouse and M. H. Wharton: Industrial Lubrication and Tribology **26**(1974) 56-59.
- 4) H. Dong and X. Y. Li: Mater Sci. Eng. A **280**(2000) 303-310.
- 5) Y. Z. Kim, T. Murakami, T. Narushima and C. Ouchi: ISIJ Int. **48** (2008) 89-98.
- 6) K. Funatani: J. Surf. Finish. Soc. Jpn. **54**(2003) 174-178.
- 7) R. M. Streicher, H. Weber, R. Schön and M. Semlitsch: Biomaterials **12**(1991) 125-129.
- 8) F. Berberich, W. Matz, U. Kreissig, E. Richter, N. Schell and W. Möller: Appl. Surf. Sci. **179**(2001) 13-19.
- 9) C. Ouchi: Titanium & Zirconium **39**(1991) 134-137.
- 10) K. Tokaji, T. Ogawa, H. Shibata and Y. Kamiya: Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A **57**(1991) 2293-2299.
- 11) F. Borgioli, E. Galvanetto, A. Fossati and G. Pradelli: Surf. Coat. Tech. **184**(2004) 255-262.
- 12) Y. Tanokura: Titanium Jpn. **52**(2004) 298-301.
- 13) Y. Z. Kim, R. Sahara, T. Narushima, Y. Iguchi and C. Ouchi: Tetsu-to-Hagane **92**(2006) 1-9.
- 14) Y. Z. Kim, T. Murakami, T. Narushima, Y. Iguchi and C. Ouchi: Solid State Phenom. **118**(2006) 109-114.
- 15) Y. Z. Kim, T. Murakami, T. Narushima, Y. Iguchi and C. Ouchi: ISIJ Int. **46**(2006) 1329-1338.
- 16) M. Ishikawa, O. Kuboyama, M. Niikura and C. Ouchi: Titanium '92 Science and Technology, ed by F. H. Froes and I. L. Caplan, (TMS, Warrendale, PA, 1993) pp. 141-148.
- 17) M. Dechamps and P. Lehr: J. Less-Common Metals **56**(1977) 193-207.
- 18) D. V. Ignatov, M. S. Model, L. F. Sokiriansky and A. Y. Shinyaev: Proc. 2nd Int. Conf. on Titanium Science and Technology, ed. by R. I. Jaffee and H. M. Burte, (Plenum Press, NY, 1973) pp. 2535-2544.
- 19) J. Luo, H. Dong and T. Bell: Computational Materials Science **35**(2006) 447-457.